

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 58211648 A

(43) Date of publication of application: 09.12.83

(51) Int. CI

G01N 27/46 G01N 27/28

(21) Application number: 57094575

(22) Date of filing: 02.06.82

(71) Applicant:

FUJI PHOTO FILM CO LTD

(72) Inventor:

KITAJIMA MASAO SESHIMOTO OSAMU KUBODERA KIKUO YAMAGUCHI AKIRA

(54) ION ACTIVITY MEASURING APPARATUS

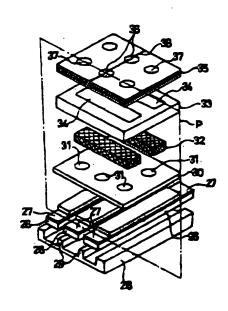
(57) Abstract:

PURPOSE: To enable the measuring of multi-item ion activities with one operation by providing at least one independent porous liquid distribution member on each of a plurality of solid electrode couples having different lon selection layers.

CONSTITUTION: A plurality of solid electrode couples 26 having ion selection layers on the outer most layers are retained and housed in a support frame plate 28 with a partition 29 adapted to fasten the electrodes while electrinically insulating adjacent ones. A water поп-permeating member layer 31 with a hole 3 for feeding liquid to a fixed position on each electrode is provided each on the solid electrode couples and a porous liquid distribution member 32 communicating with different ion selection layers is provided to distribute liquid to the Ilquid feed hole 31. A porous bridge 38 is provided integral on the porous liquid distribution member 32 or a liquid storage tank 34 to achieve an electric conduction between a liquid to be inspected and a standard liquid spotted on the porous liquid distribution member 32 or the liquid storage tank 34

through permeation.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio



(9) 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

⑩ 公開特許公報 (A)

昭58-211648

⑤ Int. Cl.³G 01 N 27/4627/28

識別記号

庁内整理番号 7363-2G 7363-2G **3公開** 昭和58年(1983)12月9日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 26 頁)

60イオン活量測定器具

②特

願 昭57-94575

愛出 願 昭57(1982)6月2日

⑫発 明 者 北島昌夫

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フイルム株式会社内

⑫発 明 者 瀬志本修

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フィルム株式会社内

⑫発 明 者 窪寺喜久雄

朝霞市泉水三丁目11番46号富士

写真フイルム株式会社内

⑫発 明 者 山口頸

朝霞市泉水三丁目11番46号富士 写真フィルム株式会社内

①出 願 人 富士写真フィルム株式会社

南足柄市中沼210番地

仰代 理 人 弁理士 佐々木清隆 外3名

no 160 –

1. 発明の名称

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオンに選択的に応答するる固体電極がらなる固体電極がらなる固体電極がらなる固体電極が終れる固体電極対にそれぞれ被検液が横準液の供給後に浸透により前記であるイオン活量側定器具において、前記を選放するための多孔性ブリッジが設定して異なるイオン活量側定器具において、前記を超がかれて異なるイオン活量側であり、前記を超がかれてあり、かつ前記を超がかかなくとも1個であり、かつ前記を超いのではでいることを特徴とするイオン活動側に設定した多孔性液分配部が設けられていることを特徴とするイオン活動側に表外にしていることを特徴とするイオン活動のにした多孔性液分配部が設けられていることを特徴とするイオン活動が変けることを特定とするイオン活動がある。

- (2) 前記多孔性液分配心材の前記固体電像化面 する側の表面に、前記固体電優のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前記固体電優に等しい 数の液供給孔が設けられた水不長後性部材層が設けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活 最測定器具。

- (3) 前記多孔性ブリッジが機雑よりなる懲り糸からなり、前配多孔性液分配部材が機維よりなる 多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に 記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支 序体の上に分割されて相互に電気的に独立した導 電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層 お よびその上に共通のイオン選択層が設けられてな る固体イオン選択電極対である特許請求の範囲 1 ないし3 に記載のイオン活量側定器具。
- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の側に 1 個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲 1 ないし 4 に記載のイオン活量測定器 且。
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

特開昭58-211648(2)

が配置され、削配電極対にそれぞれ被検液をよび 標準をの供給後に浸透により前記両液間の電気的 導通を達成するための多孔性ブリッジを接触また は接近させうるように構成されたイオン活量側定 器具にかいて、前記固体電極対として異なるイオ ン選択層を有する複数組の固体電極対が配置され てかり、前記複数組の固体電極対のそれぞれの一 方の側の全電極の少なくとも一部を模うようにし てれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性 液分配部材が設けられていることを特敵とするイオン活量測定器具。

(7) 前配多孔性液分配部材の前配固体電極に面する調の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前記固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲もに記載のイオン活量側定器具、

(8) 前記多孔性液分配部材が減維よりなる多孔 質部材からなる等許請求の範囲もまたは7 に記載 のイオン活量側定器具。

テンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電便(以下、固体電優と呼ぶとともある。) よりなり、且つ同一被検液中の異なるイオン種の イオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測 定できるイオン活量測定器具に関する。

(9) 前記個体電極対各 * が共通の電気能線性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属等、前記金属の水不溶性塩からなる層をよびその上に共通のイオン選択機が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許請求の範囲もないし8 に配数のイオン活量測定器具。

10 前配多孔性核分配部材が前記複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の偶に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲6ないし9に記載のイオン活量測定器 3。

(II) 前記多孔性ブリンジが壊離よりなる無り糸からなる特許請求の範囲もないした。Cに記載のイオン活量測定器具。

3.発明の詳細な説明

本発明は、液中の特定イオン濃度敷いはイオン 活量を測定するのに有効な器具に関する。 特に生 初の体液中の水性液、すなわち血液、血清、 りん ば液、 ずい液、尿などのイオン濃度或いはイオン 活量(以後、イオン活量とのみ配数する。)をギ

一般に総様性支持体上に金属層、放金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩層と共適の除イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性パインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層(3機能層積層構造では省かれる)、およびイオン選択層を顧次積層した構造より成つている。また特開昭48-82897号公報では2機能層積層構造で導電体をイオン交換物質でコーティングしたイオン選択電極も開示されている。

特開昭58-211648(3)

面を濡らすと同時に電極面上に設けられたブリッ ジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、やがて 両板は薄い連絡界面において相互に接触する。と れによつて、電気的導通が達成されて両電極間電 位が側定可能となる。ととで、イオン選択電極は 特定イオンに対して選択的に応答するイオン選択 膜をその最外層に有する。このイオン選択膜は、 一般にイオンキャリヤの蘑液を含む重合体バイン ダーないし支持体からなつていて、イオンキャリ ヤおよびその密媒を選択することにより各種のイ オンに特異性を有する膜を設計することができる。 このことは、例えば血清中の Na[⊕], K[⊕], Ca^{2⊕}. Cℓ[⊖], HCO。[⊖] 等のイオン活量を測定しようとす る場合、それぞれ特定イオン選択層(但し、Cℓ[€] は後述する保護層でもよい。)を有する固体電極 を各々別々に用意しなければならないことを意味

本発明者らは先に異なるイオン選択層を有する 固体電極対を数組並べ、これら電極対上に単一の ブリッジを軟置して一体構造としたイオン活量測 定器具を提案した(昭和57年5月17日付券許 出願、「イオン活量測定器具」)。その発明によ る1実施例を図示して説明すると、第1図はその 平面図、第2図は第1図の【-【糠における断面 図である。第1図では前述した特定イオンに選択 性を示す異なるイオン選択膜を有する固体電極 23, 24 および 25 がそれぞれ二個組の対(A 部およびB部)として構成されており固体電極は 第2回に示す通り横層構造よりなつている。即ち 電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金 属層の金属と同種の金属の水不溶塩層3、参照電 解質層4(参照電解質層は省略することができる。) およびイオン選択層5または保護層6を積層した ものである。固体電極23,24および25は第 2 図からも明らかな様に各々独立して電気的に絶 綴されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁 されている。各電板対は両端に電気接続端子部 13を有し、との電気接続端子部13は固体電極 の一部を形成する金属層(図示せず)が露出し、 これにプローブを介して電位差測定装置(何れも

図示せず)が接続され電種対間の電位差が測定さ れるのである。電気接続端子部13を除く全面は 電極を構成する機能層が更に積層されているので あるが、特に上記した電気接続端子部13を設け ないて全面を同一の積層構造とし、針状のプロー ブを遊外層上より買いて金属層と接触させて電位 を測定することもできる。これら複数の固体電極 対上に単一のブリッジ19が各々電極対を連絡す るように設けられている。ブリッジ19にはそれ ぞれの電極道の定位置に被検液および標準液を点 着できる点着孔20および22を備え、溶液がと れら点着孔に点着されると、液はその部分の固体 遺極面を濡らすと共に点着孔内壁よりブリッジ内 に浸み込んで拡散する。プリッジ19の端部11 は多孔性層が目づめされてブリッジ階級から液の 長み出しを防いでいる。前記点着孔は固体電極面 の定位置に蔽を点着可能とすることと、第2図か らも推察できるように液溜の役目も兼ね備えてい る。との様に構成したイオン活量測定器具の各々 直極面に被検放および標準故を点着することによ

り、一度に異なる種類のイオン活量を同時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供できた。多項目イオン活量測定器具が提供できた。といることを見いてきるのができた。必で、このイオン活量測定器具では少一ト状のブリッジを用いることとの発達があるように構成しているため、両液を各々の配がであるように構成してはない。即拡充してはなり、では関係では、対し、を電極間に均一な接触界面を生じさせることが必要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、被検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1操作で測定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面(この点については更に後述する)を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検液および標準液を、複数

特開昭58-211648(4)

組の固体電極対のそれぞれの一方の側の全電極の 少なくとも一部を覆うようにして設けられたそれ ぞれ少なくとも1個ずつの設立した多孔性液分配 部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有 する複数種の電極面の各々に液が供給されて、多 項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順 次に測定できるイオン活量測定器具を提供すると とにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検 被であつても分配かよび液絡の形成が確実になさ れるイオン活量測定器具を提供することにある。 本発明は、

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が記憶を表外層に有する固体電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前記両液間の部数が導通を達成するための多孔性ブリッジが設けられてなるイオン活量測定器具において、前記固体電極対として異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対が配置されており、前記

多孔性ブリッジが少なくとも1個であり、かつ 前配複数組の固体電振対のそれぞれの一方の側 の全電極の少なくとも一部を覆りようにしてそ れぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液 分配部材が設けられていることを特敵とするイ オン活量測定器具。

- (2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に記載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性ブリッジが機雑よりなる撚り糸からなり、前記多孔性液分配部材が機維よりなる 多孔質部材からなる(1)または(2)に記載のイオン 活量測定器具。
- (1) 前記固体電極対各々が共通の電気絶像性支持 体の上に分割されて相互に電気的に独立した導 電性金属層、前記金製の水不帯性塩からなる層 かよびその上に共通のイオン選択層が移けられ

てなる固体イオン選択電極対である(1)ないし(3) に記載のイオン活量剛定器具。

- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の側に1値ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(1) ないし(4)に配載のイオン店量測定器具。
- (7) 前記多孔性散分配並材の前記間体建設に面す

る側の表面に、前記固体電板のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前記固体電極に等し い数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層 が設けられている(6)に記載のイオン活量測定器 具。

- (8) 前配多孔性液分配部材が複雑よりなる多孔質 部材からなる(6)または(7)に配収のイオン活量測 定器具。
- (9) 前記固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層かよびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に記載のイオン活量測定器具。
- (0) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立し て設けられた貯蔵槽の内部に配置されている(6) ないし(9)に配載のイオン活量測定器具。
- (1) 前記多孔性プリッジが複雑よりなる撚り糸からなる(6)ないし(0)に記載のイオン活量測定器具。

持牌昭58-211648(5)

更に本発明の好ましい実施腺様として、

- (12) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対と前記多孔性プリッジの間に設けられてい る(1)ないし(11)に記載のイオン活量測定器具。
- แ3 前記貯液槽を有する液溜用部材と、前配貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(1)ないし(2)に記載のイオン活量測定器具。
- (14) 前記多孔性ブリッジが無融着可能な有機合成ポリマー機維からなる撚り糸である(1)ないし(13) に記載のイオン括量側定器具。
- (15) 前記有機合成ポリマー繊維がポリアミドである(14)に記載のイオン活量測定器具。
- (16) 前記多孔性液分配部材が親水性の天然繊維または少くとも親水性表面を有する有機ポリマー 繊維からなる糸を用いて織られた空隙を有する 織物である(1)ないし(15)に記載のイオン活量測定 器具。
- (17) 前記多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用織物からなる群から選ばれた織物である1161に記載のイオン活量測定器具。

ud 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープで あることを特象とする(1)ないし071に配象のイオ ン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の 複数の固体電極対に単一のブリッジを設けた多項 目イオン活量測定器具において液(被検液および 標準核それぞれ)の分配と電気的導通達成のため の液絡(ブリッジ)の形成の両機能を毛細管現象 を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したの に対し、液の分配とブリッジの形成のための多孔 性部材の機能を構成的化分離した点にある。液の 分配とブリッジの機能を分離したことにより、全 血に代表される分配が困難である等の種々の問題 を有していた被検液体を確実に、かつ容易を操作 でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の測 定が可能になつた。また本発明の技術の開発によ り被輪資お上び標準度それぞれの1回の世絵操作 により複数種のイオン選択関係の真態質位を作動 させ側定するととが始めて可能になつた。

以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明

する。

第3図は本発明のイオン活量測定器具の1具体 化例を示す斜視概念図である。26は最外層にイ オン選択層を有する対構造に構成されたフイルム 状固体電極対(固体電極を構成する各層は図示し ない。)、27は前記対構造の固体電極対の両端 に各々設けられた電気接続端子部、28は前記の 固体電極対を複数組(それぞれの電極対はそのイ オン選択層が異なる)並べて保持収納する支持枠 板で、隣り合う電極対を電気的に絶縁すると共に 電極対を等間隔に固着する仕切り部29を備えて いる。30は前記固体電極対の表面を均一に被り ように貼着された水不浸透性部材層、31は前記 水不浸透性部材層に設けられ各々電極面上の定位 置に液を供給可能とし且つ液を留めおく液供給孔、 32は異なるイオン選択層を有する電優に対応す る領域を連絡し前記被供給孔31に被を分配する 本型明に整数的方部材である名孔性兼分配部材で 前記複数組の固体電極対と後述の多孔性プリッジ との間に設けられる。33は被検液をよび標準液

を貯液する複数組の固体 有極対のそれぞれ一方の側に1個ずつ独立して設けられた2つの貯液槽 3 4 を備えた液補用部材で前記支持枠板28とにより本器具を屈曲不能に構成する。前記貯液槽 3 4 には前記多孔性液分配 電材3 2 が内蔵されている。また貯液槽3 4 は図示するような方形に限定されるものでなく、各液供給孔3 1 を連絡し且 つ液の分配を阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよい。

本発明の1つの態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34上で、多孔性液分配部材または貯液槽に点着された破検液及び標準液を浸透により連絡して両液間の電気的導通を達成するための多孔性プリッジ38が一体化して設けられたイオン活量測定器具であり、本発明の他の態様は、前記2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を達成するための多孔性ブリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量測定器具である。

狩棚昭58-211648(6)

て相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不溶性塩からなる層かよびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択層を対で、この単一の電極によれば各電極間の距離は従来公知のイオン活量測定器具にかける独立した2 校の電極を配置した電極対に比べて飛躍的に小さくでき、被検液の分配距離やブリッジや分配の為の核量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

本発明の実施に当つては、各電価膜は共通の支持体上に構成された、実質的に単一の電極である ことが望ましい。その具体例は特顧昭57-40398号に記載されている。即ち、固体電極 対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割され

目の荒い繋材が好ましい。繋材の目が細かいと液供給孔31上に液膜を作ることとなり、液が液供給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供 給孔内への侵入を難しくしている。との空気を抜 くために貯液増34を被り上蓋35に複数の空気 抜き孔37を設けて矢印Bのように空気を抜いて いる。このようにして貯液槽34に貯えられた各 液は多孔性液分配部材る2により各遺産に分配供 給される。一方点着孔36を連絡するプリッジ(第7図では図示せず。)により液Aはイオン液を 生じ各電極対間に閉回路を形成し各々電極対間に 示差電位を生じる。とれを電位差測定装置(図示 せず)によりそれぞれの電板対の電気接続端子部 27(第5図で巡示する)に接続して、1操作で 異なるイオンのイオン活量を同時にまたは順次に 側定するのである。なお、液供給孔を通して各電 種に供給される液量は10 ul~20 μlの範囲で ある。

固体電極は後述する従来公知の方法により作る ことができる。支持枠板28は電気絶縁性を有し、 ある程度の硬質と好ましくは加工の容易を材料で あれば良く、固体電極を形成する絶縁性支持体層 と同様にセルロースアセティト、ポリエチレンテ レフタレート, ピスフエノール A の ポリカーポネ ート,ポリスチレン等のポリマーからなるシート または板、ガラス板、セラミツク板、または紙で 構成できる。水不浸透性部材層30は粘着性両面 接着テープを用い電極26と液溜用部材33を貼 着している。他に接着剤を用いた層として構成す ることもできる。多孔性液分配部材32はポーラ スで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然 繊維または少なくとも親水性表面を有する有機ポ リマー機能からなる糸を用いて振られた空隙を有 する織物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポ リマー機維、麻のかや地、寒冷砂、鉛更に親水化 処理を施したグラスフアイバ、石棉等も用いる事 ができる。液溜用部材33は貯蔵槽34を形成す るために比較的大きな孔が打抜成型されたポリス

本発明を実施するための説明的な例を述べる。

特開昭58-211648(プ)

チレン、プラスチック等で、好ましくは酸化チメ ン徽粉末等を提入させて不透明に構成されている (後述する理由による)。上蓋35はポリエテレ ンテレフタレートフイルム39と、その両面に貼 **兼された粘着性両面を着テープる8との3層構造** よりなり、各層を貫いて1組の点着孔36および 複数の空気抜き孔37が設けられている。点着孔 3 6 および空気抜き孔37の口径は例えば3 輪と して殴けるが、しかし1組の点着孔36から複数 の電極能に供給出来る充分な被量(1つの電極面 に10 ul~20 μl)が供給されるので更に口径 を大きく構成してもよい。一方、空気抜き孔37 も本例よりも小さく或いは更に多数設けてもよい。 本例では上藁35上に微維よりなる撚り糸状プ リッジ(以談、単に糸ブリッジとする。)が設け られる構成としたが、好ましくはる層構造の上着 の何れかの中間層間に内散するように設けるのが、 点薄される液との接触を確実にしてよい。また本 発明の一態様は、多孔性プリッジとして有機合成 ポリマー機能よりなる撚り糸で、撚り糸としては、

ポリアミド(ナイロン),絹が好ましい。前記上 書35と液凝用瓶材33の具体的製造例として額 8回に示すように複雑用部材と上垂を1体の部材 40としてモールド形成できる。この印材は表面 に1組の点着孔36と複数の空気抜き孔37を有 し、また2つの点着孔を連絡するV字標41を備 え、前記∨字傳41の底部に撚り糸状のブリッジ 38が埋め込まれるように散けられている。前記 モールド部材40の内部には前述したように2つ の貯液槽34を有し、前配点着孔36と空気抜き 孔37が貯蔵槽34に連通している。貯蔵槽34 内には前述の通り多孔性液分配部材る2が設けら れている。好ましくは前記V字溝の底部は多孔性 液分配部材に接触して設けられていることがよい。 このように複雑用部材と上蓋および糸ブリッジを 一体構造に構成するととで製造工程が簡略化でき る。

また、本明細書では多孔性プリッジに複雑より なる撚り糸状のプリッジを用いたが、本発明はこ れに限定するものでなく従来公知の全べての毛細 者ブリッジを用いることもできる。例えば、本発 明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるも のも用いることが出来る(特顧昭56-112030号)。 本明細書中記載の撚り糸状プリッジを用いること は、長み込む液の拡散を 1 方向に限定でき、しか も点着液量が少なくてすむメリットを有するが、 特に重要なことは粘度の高い春液、例えば全血に も用いることが出来ることである。更にまた本発 明のように多孔性液分配部材または貯液槽或いは 点着孔を構成することで外部プリッジが可能とな る。即ち上述したような何れかの被褶手段が講じ られているので商点着後興液間を連絡するように 多孔性プリッジを架けて電気的導通を達成するこ とができる。この場合に用いる多孔性プリッジと しては、例えばコ字型の支持部材に強つた機能よ りなる撚り糸または戸脈があげられる。さらに別 の例として特顧昭57~69933号明細書に開示

されているような多孔性ブリッジを有する種形の 部材が開閉可能にとりつけられているイオン活量 側定器具があげられる。また本発明による態様と して構成した複智用部材33要面の上至35は必 ずしも設けなくてもよい。しかしそのような場合、 貯液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血 のような場合には美麗的観点からも好ましいもの でない。

本発明を構成する他の態標として多孔性液分配 部材で液智用部材を兼ねたものも考慮できる。即 ち第9回に示すように前述した多孔性液分配部材 として用いられるような繊維材を用いて貯液槽を 形成する枠組46を目づめにより構成して液の がりを防いだ部材47を用いることが出来る。目 づめは熱酸着、ホットメルト型接着剤、硬化性の 酸水性インクを用いる印刷等で行なうことができる。また両面テープを用いることによつても同様 の目的を達成することができる。

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、 例えば特顯昭57-40398号に開示したのと同

特開昭58-211648 (8)

様手段により作ることができる。即ち適当な電気 能像性支持体、例えば高分子物質シートまたはフ イルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成 には真空蒸着法,無電解メッキ法等を用いること が出来る。支持体は一般に約100μm~約500μm の厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、 白金、パラジウム、金、ニッケル、鍋、アルミニ ウム、インジウム等の導電性を有し、空気中で安 定なものを用いることができる。この金属薄層の 端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積 層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」誌
19445 (1980年6月号) K開示されている
アルカリで除去できる液状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭56-33537号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ5 nm
ないし 20 nm の蒸着薄膜を散けてマスクする方法、パラジウムの厚さ1.5 nm ないし15 nm の蒸着薄膜を放けてマスクする方法、

薄膜を設けてマスクする方法、被膜形成能を有し 乾燥後の被膜制雕性を有する液状レジスト、例え ば、フロンマスク图(ポリ塩化ピニルを主成分と する板状レジスト。古藤産業製)等が用いられる。 電気接続増子部をマスキングした金属薄層はその 残余の部分の表面を必要に応じその会属の水不器 性塩に変えられ、又はその金属の水不溶性塩層を 金属薄層の上に設ける。この水不唇性塩は金属が 銀の場合代表的には当該金属層の金属のハロゲン 化物すなわち、ハロゲン化銀で、例えば当金属層 を酸化剤(及び酸化剤にハライドイオンが含まれ ない場合はハライドイオン)含有組成物で被覆又 は処理する。ロール被機、浸漬、積層又はプラッ シ被覆のような慣用方法により、酸化剤を銀へ適 用することができる。酸化剤は酸化剤含有酸溶液 (たとえば塩酸)のような唇液中に存在させるこ とができる。

有用な酸化剤には、 $KCrO_3C\ell$ 、 $K_3[F_e(3+)(CN)_6]$ 、 $KMnO_4$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 、 NH_4VO_3 、 $(NH_4)_2[Ce(4+)(NO_3)_6]$ 、 および $Fe(3+)_2(OOC-COO)_3$ がある。好ましい飲

化剤は $KCrO_3C\ell$ 、 $K_2Cr_2O_7$ 及び $K_3(F_e(\bar{5}+)(CN)_6)$ である。酸化剤を組み合わせて用いることもできる。

「Handbook of Chemistry and Physics」、50 th Edition The Chemical Rubber Company、1969年発行、第D109-114頁に、本発明に有用な酸化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の量は生成させるハロゲン化銀層の厚さに依存して可変であるが、好ましくは適用量は 0.0 1~2.0 g/m³ である。 ハロゲン化銀層として形成させるハロゲン化銀としては塩化銀、 美化銀、 沃化銀がある。また電気分解法、更には た時開昭 5 2~1 4 2 5 8 4 号によれば、他の腹様 が開示されたいる。即ち有用な金属/金属塩要素は、 写真フイルムの製造に常用される技法を用いて 収造できる。ポリエチレンテレフタレート 支持 に 経過できる。ポリエチレンテレフタレート 支持 に 細粒塩化銀ーゼラチン乳剤の層を通常の塩化フィルム製造技法により塗布し、 次いでその塩

銀層を白黒現像液中で室温白光条件下で5分間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前配の如く塩化銀乳剤でオーパーコートする方法がある。これら何れかの方法でハロゲン化処理された電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための参照電解質層が従来公知の方法で設けることが出来る。 参照電解質層の形成については、特開昭52-142584号、米国特許第4,214,968号および 特開昭57-17852号明細書に開示の技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択透過することができる層で、このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリャーを軽鉄に容解させたものをパインダー格液中に塗布、乾燥させる。イオンキャリャー漫覧は、一般に 0.0 5 g~10 g/m²、イオン選択層の厚さは、約3 μm~約125 μm、好ましくは5 μm~50 μmである。

本発明に用いられるイオン選択電極は被検液 および標準液体がともに水性液体であるので、イオ

特開昭58-211648(日)

ン選択層は水不溶性でなければならない。イオン 選択層は水不溶性であれば親水性でも酸水性でも よいが、好ましくは酸水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電響に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンギャリヤー、イオンギャリャー疼嬢および疎水性有機パインダー(または、疎水性有機パインダーからなるマトリクス)から成るものである。イオンギャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリニーテル、テトララクトン、マクロリドアクチン、エンニナチン群、モネンシン類、グラミシジン類、ノナクチン群、テトラフエニルポレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリャー啓媒としてはプロモフェニルフェニルエーテル、3-メトキシフェニルフェニルエーテル、4-メトキシフェニルフェニルエーテル、ジメチルフタレート、ジオクチルフェニルホス

フェート、ビス(2-エチルへキシル)フタレート、オクチルジフエニルホスフェート、トリトリルホスフェート、ジブチルセパケート等がある。

東水性有機パインダーとしては薄膜を形成し待る
東水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ピニル、ポリ塩化ピニル
デン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルポネート、塩化ピニル、酢酸ビニルコポリマー等がある。

イオンキャリヤー、イオンキャリヤー搭牒、線水性有機パインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、特開昭52-142584、米国特許第4053381号、同第4171246号、同第4214968号各明細書および「Reseach Disclosure」誌解文系16113(1977年9月号)に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使用することもできる。イオン交換体を用いる場合 には、イオン交換により、イオン含有格液中のイ

オン活性変化により生じた**電位差応答を側定す**る ことになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭48-82897(特公昭52-47717)に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 K⁽⁺⁾、Na⁽⁺⁾、Ca¹⁽⁺⁾、HCO₃⁽⁻⁾ の場合には必須なものであるが、測定するイオンが Ce⁽⁻⁾であり、電極が金属層として緩からなり、水不搭性金属塩層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートプロピオネート、加水分解されたセルロースアセテートプロピオネート、2622 中間54-1384に配数のラテックス等からル成される層を、複模イオン透過性の保育

層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イ オン透過性の保盤層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の単電極をそ れぞれ2個からなる電艦対として用いることがで きる。この2個からなる電極対における電気化学 的特性は同一物体である事が重要である。本発明 の好ましい一実施體様として、前述した本発明者 らによる特量昭57-40398号で提案された方 法により簡単に同一物性の電極対が構成され、し かも特別の絶縁化処理手段を講じる必要のない電 極対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶 縁性支持体に積着される電極構成層において、好 ましくはその最外層形成前に当該層上より金属層 を分断するスクラッチ処理を行なう事により電極 対を構成するものである。このスクラッチはナイ フ等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことがで き、しかも分断された金属層間(電極間)の絶縁 は完全に達成でき、更に連続する最外層を被覆す ることにより所謂外部プリッジングによる流下液 からも促進された対理後の業務が待られるのであ

特開昭58-211648 (10)

る。

このようにして形成された電極を 1 チップ毎に 散断し異なるイオン選択層を有する歯体電極を支 特粋板に埋め込み、 核供給孔が打抜かれた両面テ ープを貼着し、 多孔性液分配部材を内扉し上蓋と 一体形成された液溜用部材を 1 器具毎に貼着して 本発明のイオン活量測定器具を製造することが出 来る。

本発明は1度の被検散および標準核の点着だけで同時に異なる種類のイオン活量が創定でき、しかも糸ブリッジを用いた場合には粘度の高い被検 液の測定をも可能としたイオン活量測定器具である。

以下、本発明による実態例を記載する。

厚さ180μmのボリエチレンテレフタレート (PET)フイルムに、厚さ5000 Aの鉄層を蒸着した連続蒸着膜を作り、幅28mm、長さ1.8 mに切断した。このフイルムの中央に疎さ70μmの講をナイフの先端によつて切り込んだ。その両端3mm

づつを塩化ビニルー郵酸ビニル共直体のトルエンーメテルエテルクトン混合格剤痞液(制機除去可能な被膜形成性マスク用液状レジスト)を施布乾燥し、厚さ30 Amの保健膜を設けた。このものを塩酸60 mmole/6、重クロム酸12 mmole/6を含む酸化ハロゲン化処理液中にて、30 C で90 秒浸慣処理後、水洗乾燥し固体フイルム状 Ag/AgC/電極を作製した。

次に両端部に重布されているマスク層を静かに はぎとり録素着面からなる電気接続端子部を露出 させた。このものを巾も軸づつの大きさに切断し、 塩素イオン側定用固体フィルム状電径を作製した。

実施例 2

実施 例

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、 VYNS 0.95、パリノマイシン33号、ジオクチルフタレート17分、メチルエチルケトン5分を用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は30μm になるように調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン側定用固体体フイルム状電極を作製した。

実 施 例 3

実施例1の塩素イオン用選択腰にかえて、VYNS 0.9 g, メチルモネンシン0.4 g, ジオクチチルセパケート18 g, メチルエチルケトン5 g を塗布板としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。腰厚は25 μm となるように調整した。他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン側定用固体フイルム状電源を作製した。

実施例 4

実施例 $1 \sim 3$ と同様の方法によつて $Na^{(+)}$ 、 $K^{(+)}$ 及び $C\ell^{(-)}$ イオン用のスクラッチを施した一体型の固体電極膜を作数した。第 3 図に示すようなタテ

28 mm, ヨコ24 mmの加熱成型したハイインパクトポリステレン製支持枠板28の上に幅6 mm, 長さ28 mmに切断した3種類の固体フイルム状電極を配置した。

これとは別に第3図33及び35に示すような、 プラステンク枠を作製し両面接着テープにて接着 した上量を作製した。幅4.5 mm, 長さ18mmの医 採用ガーゼ片を上重中の貯蔵槽34中に挿入し標 準用及び被検用の各3個の試料点着孔及び空気抜 き孔を均一に獲う形で配置した。

次にも個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた両面デープを点着孔、空気抜き孔と位置を合せつつ上垂の裏面の全面(但し、上垂の4つのコーナーは除く)に貼り付けた。次に上垂の表側、中央に、ナイロンのより糸からなるブリッジを張り付け、その両端を加熱したコテで融着、固定した。

次に、上省最面の両面テープの雕塑紙をはぎとり、上置上の固体フイルム状電極に対して第3回 に示した状態で配置し、圧着固定した。最後に上 量の4角の部位で、上独と下骨とを超音波にて無 帝融接着して N_a $\stackrel{oldsymbol{oldsymbol{G}}}{\bullet}$ $K^{oldsymbol{oldsymbol{G}}}$ $K^{oldsymbol{G}}$ $K^{$

実施例4の方法によつて作製したイオン活量制定器具を用いて、コントロール血情中のNa⁽⁺⁾、K⁽⁺⁾ Ce⁽⁻⁾ K 基づく電位制定を行つた。標準被としてはパーサトール(VERSATOL[®])を用い、被検液としてパーサトールAAを、実施例4の方法により作製したイオン活量制定器具の中央点着孔に各60 Al をそれぞれ1回供給した。オリオン社モデル901型イオンアナライザーにて、25℃、2分後の示差電位を制定した。結果は第1表に示した通りであつた。

寒 施 例 6

へパリン リチウムを抗機固剤として採血した ウサギの全血 6 0 με を被検察として実施例 5 と 同様にして中央点着孔に1回供給し2分後の示差 電位を実施例 5 と同様の方法によつて制定した。 結果は第2 表 A の通りであつた。

更にこのウサギ全血を選心分離して、赤血球を

同様にしてイオン活量測定器具を作製した。

実施例 5 と同様にしてコントロール血槽中の $Na^{(+)}$ 、 $K^{(+)}$ 、 $Ce^{(-)}$ イオンについて実施例 5 と同様な結果が待られた。

寒 施 例 8

実施例5の医療用ガーゼにかえてラピアエス (テイジン製トリコット)を分配布として用いた はかは実施例4と同様にしてイオン活量側定器具 を作製した。

実施例 5 と同様にしてコントロール血信中の Na^(±)、K^(±)、Ce^(±)イオンについて実施例 5 と同様な 結果が得られた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活量測定器具を示す平面図および第2図はその断面図、第3図は本発明による1具体化を示す針視収念図および第4図はその断面図、第5図は本発明の1具体化例による測定の様子を説明する拡大図、第6図は本発明の12類様による部分斜視図、第7図は本発明の他の1額様

神開昭58-211648 (11)

沈降除去して得た血漿を被検液として、実施例 5 と同様にして 1 回点着による測定を実施した。結果は第 2 表 B の通りであつた。

第 1 表

例定、対象イオン、	パーサトールA		パーサトールAA	
	御定値 ℼV	表示值 = Rg/2	御定値 ×V	表示管 Eq/e
Na⊕	- 3.0	126	+ 1.3	151
K⊕	+10.8	7.3	-10.2	3.1
C.	+ 2.8	91	- 1.5	108

第 2 表

測定 ` .	劃定值 (mBg/l	
測定)、 対象イオン	A(全血)	B (血漿)
Na⊕	145	147
K(±)	5.3	5.6
c <i>e</i> ⊖	109	107

実 滴 例 7

実施例5の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯をノニオン界面活性剤(ポリオキシエテレンノニルフエニルエーテル)で処理した布を分配布(多孔性液分配部材)として用いたほかは実施例4と

による部々斜視図。

26 … 固体電極 27 … 電気接続端子部

28 … 支持枠板 30 … 水不浸透性部材層

3.1 … 液供給孔 3.2 … 多孔性液分配部材

3.3 ··· 液溜用部材 3.4 ··· 貯液槽

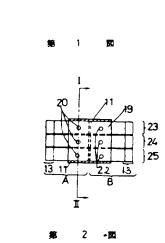
35 … 上蓋 36 … 点着孔

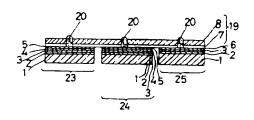
37 …空気抜き孔 38 … 搬糸状プリッジ

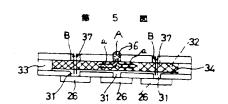
40 …モールド化部材 41 …何

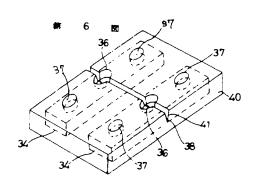
46…目づめ枠 47…多孔性液分配部材

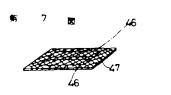
代 理 人 ・ 弁理士 (8107) 佐 A 木 膚 騒 (12か3名)

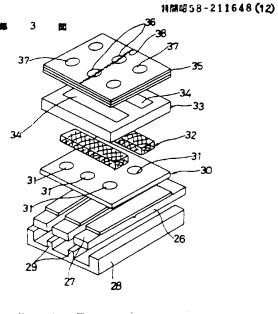


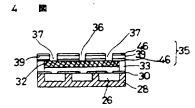












手統補正書

昭和57年9月26日

昭和57 年特許職品 94575 号

名 弥 (620) 富士写真フイルム株式会社

8千代田区蔵が縄3丁目2番5号 唇が親ピル32階

栄光特許事務所 電影(581)—9601(代表) 氏名 #理士(8107) 佐本木 滑 輪 (はかる

(注か 3名)

5. 補正命令の日付 自 発

6. 補正により増加する発明の数 0 シュー

7. 補圧の対象 (1) 「発明の評職な説明」の値 (2) 「図面の簡単な説明」の機 8. 補正の内容

〔1〕「発明の詳細な説明」の概を下記の如く飛正する。

19開昭58-211648 (13)

- 1) 明祉書課 4 頁下からる行目、「血液」」の後 に「血漿」を加入する。
- 2) 同第8頁1行目、「昭和57年5月17日」 の前に「特員昭57-82986号,」を加入する。
- 3) 何第19頁下から8行目、「第6図」を「第4図」と補正する。
- 5) 阿親21頁11行目、「親7図」を「第5図」 と補正する。
- 6) 同第21頁下から6行目、「第5図」を「第3図」と補正する。
- 7) 阿男22頁下から2行目、「ができる。」の 後に「多孔性液分配部材は界面活性剤で処理し たものを用いることができる。界面活性剤とし て好ましいものはノニオン系界面活性剤であり、 好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界 面活性剤水溶液に浸漬炭乾燥する方法や分配部 材に界面活性剤水溶液をスプレイ浸乾燥する方 法があげられる。」を加入する。

- 8) 向親22頁下から1行目~親23頁1行目、 「ポリスチレン、プラスチック等で、」を「ポリスチレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーで、」と補正する
- 9) 同課 2 3 頁 4 行目、「…フイルム」の後に 「等の削述の絶縁性支持体に用いられるポリマ ーと同様のポリマー」を加入する。
- 10) 同第23頁5行目、「テープ38」を「テープ48」と補正する。
- 11) 同第23頁下から2行目、「ブリッジとして」の後に「天然繊維または」を加入する。
- 12) 同第23頁下から1行目、「燃り糸」を「糠 難」と補正する。
- 13) 向募 2 4 頁 1 行日、「(ナイロン)、」を 「(ナイロン)複雑、」と補正する。
- 14) 同第24頁3行目、「8図」を「6図」と飛 正する
- 15) 同第25頁10行目、「搭散」を「被検」と 補正する。
- 16) 同第26頁10行目、「ものも考慮できる。」

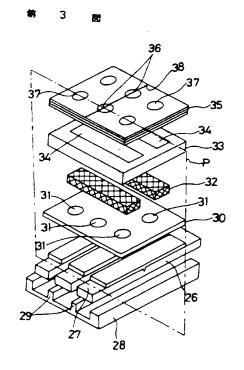
を「ものがある、」と補正する。

- 17) 同第26頁1179 旬、「第9凶」を「第7凶」 と補正する。
- 18) 同第29頁6行目、「本発明」を削除する。
- 19) 岡編40頁下から2行目、「…エーテル)」
- の後に「水啓哉」を加入する。 (2]「因南の何平は松明」の研じてたれのかく楠正が3。 20) 同第41頁下から4行目、「その」の後に

「その平面Pにおける」を加入する。

- 21) 阿第42 賞 8 行目、「40 ···モールド化部材」を「40 ···一体の部材」と補正する。
- [3] 回面第3回、第4回、第5回と別級の如く補正する。

从上



持辦昭58-211648 (14)

手続補正書

昭和58年5月上0日

特許庁長官 若杉和夫 聚族中

1. 事件の表示

昭和 5 7 年特許職節 9 4 5 7 5 号

2. 発明の名称

イオン活量測定器具

3. 補正をする客

事件との関係:特許出願人

名 新 (520) 富士写真フイルム株式会社

4. 代理 人

住 所 東京都千代田区震が開3丁目2番5号 電が開ビル29階 霞が観ビル内郵便局 私書編第49号

栄光特許事務所 電話(581)—9601(代表) 氏名 弁理士(8107) 佐々木 清 隆(元文) 3名)

5. 補正命令の日付 自発

昭和 年 号 5 (美送台:昭和 年 月 6) 1 行則編

- 6. 補正により増加する発明の数 D
- 7. 補正の対象
 - (1) 明細書全文
 - (2) 🖄 📠
- 8. 補正の内容

(1)、(2) 別紙の如く補正する。

「新 計 方 58.5.20 コMAニM

M

38

26

1. 発明の名称

39

イオン活量測定器具

2. 特許請求の範囲

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対 が配置され、前記電極対にそれを被検液は 標準液の供給後により前記である間で 環通を達成するための多孔性ブリッで、前記を 調通を達成するための多孔性だいでする で対して異なるイオン活量測におり、前記を を対して異なるイオンを有多孔性が別して で対して異なるが配置されており、前記を を対かなとも1個であり、かつ前記を が少なくとも1ののかって が少なくとも1ののかって が少なくとも1ののかって が少なくとも1ののかって がのであり、かつ前記を であり、かつ前記を であり、かつ前記を であり、かつ前記を がかかなくとも1ののかって とも1ののかって とも1のからことを のなくとするイオン活量測定器具。

(2) 前記多孔性液分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい 数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている特許請求の範囲1に記載のイオン活量測定器具。

- (3) 前記多孔性プリッジが増維よりなる燃り糸からなり、前記多孔性液分配部材が増維よりなる 多孔質部材からなる特許請求の範囲1または2に 記載のイオン活量測定器具。
- (4) 前配固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不落性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である特許請求の範囲1ないし3に配載のイオン活量測定器具。
- (5) 前配多孔性液分配部材が前配複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立して設けられた貯液槽の内部に配置されている特許糖求の範囲1ないし4に配載のイオン活量測定器
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択 層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対

特開昭58-211648 (15)

が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および 群単液の供給後に浸透により前配両液間の電気的 導通を達成するための多孔性ブリッジを接触また は接近させうるように構成されたイオン活量測定 器具において、前配固体電極対として異なるイオ ン選択層を有する複数組の固体電極対が配置され ており、前配複数組の固体電極対のそれぞれの一 方の側の全電極の少なくとも一部を覆うようにし てそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性 液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン オン活量測定器具。

(7) 前記多孔性液分配部材の前配固体電極に面 する個の表面に、前記固体電極のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前配固体電極に等しい 数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設 けられている特許請求の範囲 6 に記載のイオン活 量測定器具。

(8) 前記多孔性液分配部材が維維よりなる多孔 質部材からなる特許請求の範囲 6 または 7 に記載 のイオン活量測定器具。

をポテンシオメトリカルに測定するための固体状イオン選択電極(以下、固体電極と呼ぶこともある。)よりなり、且つ同一被検液中の異なるイオン領のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順次に測定できるイオン活量測定器具に関する。

で来技術において、唇液中のイオン活量を測定する器具として、管理面、測定の容易性および製造コスト面等の観点からドライタイプのイオン選択電極およびそれを用いた測定法が広復極の例として、特開昭48-82897号(米国等許第4,1152,09号に対応)、実公昭40-14472、米国等許第3,718,569号等に開示のイオン選択電極があげられる。また時開昭48-82897号、特開昭52-142584号、米国等許第4053,381号および時開昭57-17851号公銀等で、支持体上に4機能磨積層構造の全体を対象に関係を表したは2機能層構造の全体を対象に表した。

(9) 前配固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電気がある特許情求の範囲 6ないし8に配載のイオン活量測定器具。

QQ 前配多孔性液分配部材が前配複数組の固体 電極対のそれぞれの一方の側に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている特許 請求の範囲 6 ないし 9 に配象のイオン活量側定器 品。

01) 前記多孔性ブリッジが重雑よりなる撚り糸からなる特許請求の範囲 6 ないし 1 0 に配載のイオン活量測定器具。

3. 発明の詳細な説明 🦠

本発明は、液中の特定イオン濃度或いはイオン活量を測定するのに有効な器具に関する。特に生物の体液中の水性液、すなわち血液、血漿、血清、りんば液、ずい液、尿などのイオン濃度或いはイオン活量(以後、イオン活量とのみ記載する。)

性支持体上に金属層、飲金属層の金属と同種の金属の水不溶性塩層、水不溶性塩層と共通の酸イオンをもつ水溶性塩を溶解含有する親水性パインダーマトリックスから成る乾燥させた参照電解質層(3機能磨積を順次積層した構造より成つている。また特開昭48-82897号公報では2機能層積造で導電体をイオン交換物質でコーテイングしたイオン選択電極も開示されている。

これらイオン選択電極を用いてイオン活量を測定する器具として、電極を二つ並べた電極対にして、電極を連絡するようにして設けられた電気的導通を達成するための毛細管別象ブリッジ(以後、単にブリッジと呼ぶ。)いた場合の最大には被検液およびその標準液をそれぞれして、電気的導通が達成され、電極間に起きる電位を電位差測定装置にて測定することにより正確に行われる。即ち電極面上に点着された再核は、

神際昭58-211648(16)

電整面を得らすと同時に電極面上に設けられたブ リッジ内を毛細管現象により拡散して拡がり、や がて両肢は薄い連絡界面において相互に接触する。 これによつて、電気的導通が達成されて両電極間 電位が測定可能となる。ここで、イオン選択電極 は特定イオンに対して選択的に応答するイオン選 択膜をその最外層に有する。このイオン選択膜は、 一般にイオンキャリャ、イオンキャリア器鏃、お よび重合体パインダーからなつていて、イオンキ ヤリヤおよびその溶膜を選択することにより各種 のイオンに選択的に応答する膜である。このこと は、例えば血清中の Na^①、K^①、Ca²^②、Cl^②、 HCO₃ ^② 等のイオン活量を測定しようとする場合、 それぞれ特定イオン選択層(但し、Ce[©] は後述す る保護層でもよい。)を有する固体電極を各々別 々に用意しなければならないことを意味する。

本発明者らは先に異なるイオン選択層を有する 固体電極対を数組並べ、これら電極対上に単一の ブリッジを載置したイオン活量側定器具を提案し た(等顧昭57-82986号)。その発明によ

る1実施例を図示して説明すると、第1図はその 平面図、第2図は第1図の【-】 縁における断面 図である。第1図では前述した特定イオンに選択 性を示す異なるイオン選択原を有する固体電便 23.24および25がそれぞれこ個組の対(人 部およびB部)として構成されており固体電極は 第2図に示す通り積層構造よりなつている。即ち 電気絶縁性支持体1上に導電性金属層2、前記金 属層の金属と問種の金属の水不裕塩層3、参照管 解質層4(参照電解質層は省略することができる。) およびイオン選択層5または保護層6を積層した ものである。固体電便23、24および25は第 2 図からも明らかな様に各々独立して電気的に絶 録されている。更にそれぞれ電極間も完全に絶縁 されている。各電種対は両端に電気接続端子部 13を有し、この電気接続端子部13は箇体電標。 の一部を形成する金属階(図示せず)が露出し、 これにプローブを介して電位差測定装置(何れも 図示せず)が接続され電複対間の電位差が測定さ れるのである。質気接続端子部13を除く全面は

電種を構成する機能層が更に積庸されているので あるが、特に上記した電気接続端子部13を設け ないで全面を同一の積層構造とし、針状のブロー ブを最外層上より買いて金属層と接触させて電位 を測定することもできる。これら複数の固体電便 対上に単一のブリッジ19が各々電極対を連絡す るように設けられている。プリッジ19にはそれ ぞれの電極面の定位置に被検液および領職液を点 着できる点着孔20および22を備え、溶液がこ れら点着孔に点着されると、液はその部分の固体 電極面を濡らすと共に点着孔内壁よりプリッジ内 に授み込んで拡散する、ブリッジ19の端部11 は多孔性層が目べめされてブリッジ端線から液の 浸み出しを防いでいる。前配点着孔は固体電極面 の定位置に液を点着可能とすることと、第2図か らも推察できるように敦煌の役目も兼ね備えてい る。この様に構成したイオン活量制定器具の各々 電極面に被検散および標準液を点着することによ り、一度に異なる種類のイオンのイオン活量を同 時に測定できる多項目イオン活量測定器具が提供 できた。この発明により従来の管理、操作面等の 手間が大幅に改等できた。処で、このイオン活量 側定器具ではシート状のブリッジを用いることに より、電気的導通達成の機能と液の分配、すなわ ち被検散および標準液を各電値面に均一に誘導分 配するように構成しているため、両液を各々の電 便面に短時間に点着しなくてはならない。即ち、 複数の点着孔に点着される液は同一条件で拡散し、 各電極間に均一な接触界面を生じさせることが必 要である。

本発明者らは更に研究を重ねた結果、複検液および標準液をそれぞれ一度だけ点着するだけで複数の電極対の表面に各液が供給できる結果、多項目のイオン活量が1操作で制定できる本発明に達した。即ち本発明は更に操作性および機能面(この点については更に後述する)を向上させたイオン活量測定器具である。

本発明の目的は、被検收および領単液を、複数 組の固体電極対のそれぞれの一方の傷の全電極の 少なくとも一部を優うようにして設けられたそれ

14M8158-211648 (17)

それ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配 部材に点着するだけで、異なるイオン選択層を有 する複数種の電極面の各々に被が供給されて、多 項目のイオン活量を1回の操作で同時にまたは順 次に測定できるイオン活量測定器具を提供するこ とにある。

本発明の他の目的は、全血等の粘度の高い被検 液であつても分配および液絡の形成が確実になされるイオン活量側定器具を提供することにある。 本発明は

(1) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対が配置され、前記電極対にそれぞれ被検液および標準液の供給後に浸透により前配両液間がが気の導通を運成するための多孔性プリッジがかるとも1個であり、かつ前配複数組の固体電極対のそれぞれの一方の側

- の全電極の少なくとも一部を覆うようにしてそれぞれ少なくとも1個ずつの独立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量測定器具。
- (2) 前記多孔性液分配部材の前配固体電便に面する側の表面に、前配固体電視のイオン選択層に整合する部位に少なくとも前配固体電優に等しい数の液供給孔が設けられた水不浸透性部材層が設けられている(1)に配載のイオン活量測定器具。
- (3) 前記多孔性プリッジが機能よりなる懲り糸からなり、前記多孔性液分配部材が締結よりなる 多孔質部材からなる(1)または(2)に配數のイオン 活量測定器具。
- (4) 前配固体電極対各点が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(1)ないし(3)に配載のイオン活量側定器具。
- (5) 前記多孔性液分配部材が前記複数組の固体電 極対のそれぞれの一方の観化1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(1) ないし(4)に配載のイオン活量測定器具。
- (6) 特定イオンに選択的に応答するイオン選択層を最外層に有する固体電極からなる固体電極対
 が配置され、前配電極対にそれぞれを被被間であれる機能に表透により前配両液隙間が必要がある。 気的導通を達成するための多孔性プリッシインは接近させらるように側面ををである。 放出たは接近させらるとうに関係を超の固体電極が 異なるイオン選択層を有する複数組の固体電極対 が配置されており、前記複数組の固体電極対 のそれぞれの一方の側の全電極の少なくとも1 ので、数立した多孔性液分配部材が設けられていることを特徴とするイオン活量側定器具。
- (7) 前記多孔性被分配部材の前記固体電極に面する側の表面に、前記固体電極のイオン選択層に 整合する部位に少なくとも前記固体電極に等し

- い数の被供給孔が設けられた水不浸透性部材度 が設けられている(6)に配載のイオン活量測定器 具。
- (8) 前記多孔性液分配部材が増維よりなる多孔質 部材からなる(6)または(7)に記載のイオン活量測 定器具。
- (9) 前配固体電極対各々が共通の電気絶験性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前配金属の水不溶性塩からなる層およびその上に共通のイオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対である(6)ないし(8)に配数のイオン活量測定器具。
- (0) 前記多孔性核分配部材が前記複数組の固体電 を対のそれぞれの一方の何に1個ずつの独立し て設けられた貯液槽の内部に配置されている(6) ないし(9)に記載のイオン活量測定器具。
- (1) 前記多孔性ブリッジが申離よりなる撚り糸からなる(6)ないし(0)に配載のイオン活量制定器具。 更に本発明の好ましい実施整様として、
- (12) 前記多孔性液分配部材が前配複数組の固体電

冷風昭58-211648 (18)

優対と前記多孔性ブリッジの間に設けられている(!)ないし(I)に記載のイオン活量測定器具。

- (3) 前配貯液槽を有する液榴用部材と、前配貯液槽を被うように設けられる上蓋とが一体成型よりなる(1)ないし(2)に配敷のイオン活量側定器具。
- (14) 前記多孔性ブリッジが無融着可能な有機合成ポリマー繊維からなる撚り糸である(1)ないし(3) に記載のイオン活量測定器具。
- 65 前配有機合成ポリマー無難がポリアミドである04に包約のイオン活量測定器具。
- 前配多孔性液分配部材が裁水性の天然線維または少なくとも親水性表面を有する有機ポリマー線維からなる糸を用いて織られた空隙を有する繊物である(1)ないし(ほに記載のイオン活量制定器具。
- (IT) 前配多孔性液分配部材が包帯布、ガーゼ、寒冷紗、かや用縁物からなる群から選ばれた織物である(LG)に配載のイオン活量測定器具。
- 08 前記水不浸透性部材層が粘着性接着テープであることを特徴とする(1)ないし(0)に記載のイオ

ン活量測定器具。

本発明のイオン活量測定器具の特徴は、前述の 複数の団体電極対に単一のプリッジを設けた多項 目イオン活量測定器具化おいて液(被検液および 標準散それぞれ)の分配と電気的導通速成のため の液絡(プリッジ)の形成の両機能を毛細管現象 を示す多孔性材料1個を共通に用いて達成したの に対し、液の分配とブリッジの形成のための多孔 性部材の機能を構成的に分離した点にある。液の 分配とブリッジの機能を分離したことにより、全 血に代表される分配が困難である等の種々の問題 を有していた被検液体を確実に、かつ容易な操作 でその中に含まれる特定のイオン成分の活量の測 定が可能になつた。また本発明の技術の開発によ り複検散および標準液それぞれの1回の供給操作 により複数種のイオン選択電極の電極電位を測定 することが始めて可能になつた。

以下、図面を用いて本発明をさらに詳細に説明する。

第3回は本発明のイオン活量制定器具の1具体

例を示す斜視概念図である。26は最外層にイオ ン差択層を有する対構造に構成されたフィルム状 固体電極対(固体電極を構成する各層は図示しな い。)、27は前配対構造の固体管框対の両端に 各々設けられた電気接続端子部、2.8は前配の間 体電極対を複数組(それぞれの電極対はそのイオ ン選択層が異なる)並べて保持収納する支持枠板 で、隣り合う電便対を電気的に絶縁すると共に電 極対を固着する仕切り部29を備えている。30 は前記固体電極対の表面を均一に被うように貼着 された水不浸透性部材磨、31は前配水不浸透性 部材層に設けられ各々電極面上の定位置に液を供 給可能とし且つ液を留めおく液供給孔、32は異 なるイオン選択層を有する電極に対応する領域を 連絡し前配液供給孔31に液を分配する本発明に 特徴的な部材である多孔性液分配部材で前配複数 組の固体電極対と後述の多孔性プリッジとの間に 設けられる。33は被検液および標準液を貯蔽す る複数組の固体電極対のそれぞれ一方の側に 1個 ずつ独立して設けられた2つの貯液機34を備え

た液溜用部材で前配支持枠板28とにより本器具 を屈曲不能に構成する。前配貯液槽34には前配 多孔性液分配部材32が内蔵されている。また貯 液槽34は図示するような方形に限定されるもの でなく、各液供給孔31を連絡し且つ液の分配を 阻害しない形状のものであれば何れの形状でもよ

本発明の1つの譲機は、前配2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34上で、多孔性液分配部材または貯液槽化点着された被検液及び標準液を浸透により退路して両液間の電気的導通を達成するための多孔性ブリッジ38が一体化して設けられたイオン活量制定器具であり、本発明の他の態様は、前配2つの多孔性液分配部材32または貯液槽34に被検液及び標準液をそれぞれ供給後、両液間の電気的導通を選成するための多孔性ブリッジ38を接触または接近させるように構成されたイオン活量制定器具である。

更に、本発明による好ましい態様として、前記 被御用部材33上に上蓋を設けたものである。即

特開昭58-211648 (19)

ち上番35は前配液溜用部材33の上面全体を被 うように設けられた上番で、各々貯液槽34に被 を点着可能とする1組の点着孔36と複数の空気 抜き孔37を有している。これら点着孔36おお び空気抜き孔37は好ましくは下側に配置される が空ましい。上番35には更に前配点着孔36間 が遅ましい。上番35には更に前配点着孔36間 ルにより多孔性が目づめされた有機合成ポリー 繊維よりなる撚り糸状の前述した多孔性のプリリに は強ないできる。第4回に がよりながあることができる。第4回に かよりながあることができる。第4回に よりなるがあることができる。第4回に は図示上正確に配載していない)。

本発明の実施に当つては、各電極膜は共通の支持体上に構成された、実質的に単一の電極であることが望ましい。その具体例は特額昭 5 7 - 4 0 3 9 8 号に記載されている。即ち、固体電極対各々が共通の電気絶縁性支持体の上に分割されて相互に電気的に独立した導電性金属層、前記金属の水不裕性塩からなる層およびその上に共通の

給孔31内に入り込み難い。

また液供給孔31内の空気の存在により液の供 給孔内への侵入を難しくしている。この空気を抜 くために貯液槽34を被う上蓋35に複数の空気 抜き孔37を設けて矢印Bのように空気を抜いて いる。このようにして貯液槽34に貯えられた各 液は多孔性液分配部材32により各電極に分配供 給される。一方点着孔36を連絡するプリッジ (第5図では図示せず。)により液Aは拡散し、 対向側から拡散してきた液と接触して電気的導通 を達成し各電極対間に閉回路を形成し各々の電極 対間に電位差を生じる。これを電位差測定装置 (図示せず)によりそれぞれの電極対の電気接続 端子部27(第3図で図示する)に接続して、1 操作で異なるイオンのイオン活量を同時にまたは **組次に測定するのである。なお、液供給孔を通し** て各遺種に供給される被量は10μ1~20μ1の 範囲である。

本発明を実施するための説明的な例を述べる。 固体電極は後述する従来公知の方法により作る イオン選択層が設けられてなる固体イオン選択電極対で、この単一の電極によれば各電極間の距離 は従来公知のイオン活量制定器具における独立した2枚の電極を配置した電極対に比べて飛躍的に 小さくでき、 被検液の分配距離やブリッジや分配 の為の被量もまた飛躍的に小さくできる利点がある。

ことができる。支持枠板28は電気絶験性を有し、 ある程度の硬質と好ましくは加工の容易な材料で あれば良く、固体電極を形成する絶象性支持体層 と同様にセルロースアセテート、ポリエチレンテ レフタレート、ピスフエノールAのポリカーポネ 一ト、ポリスチレン等のポリマーからなるシート または板、ガラス板、セラミツク板、または紙で 構成できる。水不浸透性郁材層30は粘着性両面 接着テープを用い電艦26と複智用部材33を貼 着している。他に接着剤を用いた層として構成す ることもできる。多孔性液分配部材32はポーラ スで空気が抜けて液の移送が容易な親水性の天然 繊維または少なくとも親水性表面を有する有機ポ リマー申継からなる糸を用いて兼られた空隙を有 する轍物で、好ましくは包帯布、ガーゼ、合成ポ リマー雑雑、麻のかや地、寒冷紗、絽、更に親水 化処理を施したグラスフアイパ、石綿等も用いる 事ができる。多孔性液分配部材は界面活性剤で処 理したものを用いることができる。界面活性剤と して好ましいものはノニオン采界面活性剤であり、

好ましい処理方法として多孔性液分配部材を界面 活性剤水器液に浸膏袋乾燥する方法や分配部材化 界面活性削水器液をスプレイ後乾燥する方法があ げられる。液隙用部材33は貯液槽34を形成す るために比較的大きな孔が打抜成型されたポリス チレン等の前述の絶縁性支持体に用いられるポリ マーと同様のポリマーで、好ましくは酸化チョン **泰粉末等を混入させて不透明に推成されている** (後述する理由による)。上蓋35はポリエチレ ンテレフタレートフイルム39等の前述の絶録性 支持体に用いられるポリマーと同様のポリマーと、 その両面に貼着された粘着性両面接着テープ48 との3層構造よりなり、各層を貫いて1組の点着 孔36および複数の空気抜き孔37が設けられて いる。点着孔36および空気抜き孔37の口径は 例えば3 粒として設けるが、しかし1 組の点着孔 36から複数の電極面に供給出来る充分な液量 (1つの電極面に10μℓ~20μℓ) が供給され るように更に口径を大きく構成してもよい。一方、 空気抜き孔37も本例よりも小さく或いは更に多

数数けてもよい。

本例では上蓋35上に複雑よりなる撚り糸状プ リッジ(以後、単化糸プリッジとする。)が設け られる構成としたが、3層構造の上蓋の何れかの 中間層間に内設するように設けることもできる。 また本発明の一態様は、多孔性ブリッジとして天 然機能または有機合成ポリマー機能よりなる複能 としてはポリアミド(ナイロン)機能、構が好ま しい。前配上蓋35と被御用部材33の具体的製 造例として第6図に示すように被雇用部材と上書 を1体の部材40としてモールド形成されたもの がある。この部材は表面に1組の点着孔36と複 *数の空気抜き孔37を有し、また2つの点着孔を 連絡するⅤ字簿41を備え、前記Ⅴ字簿41の上、 内部、または底部に撚り糸状のブリッジ38が埋 め込まれるように設けられている。前配モールド 部材40の内部には前述したように2つの貯蓄槽 34を有し、前配点着孔36と空気抜き孔37が 貯液構34に達通している。貯液槽34内には前 述の通り多孔性核分配部材3.2が設けられている。

このように液溜用部材と上蓋および糸プリッジを 一体構造に構成することで製造工程が簡略化できる。

また、本明細書では多孔性プリッジに複雑より なる撚り糸状のブリッジを用いたが、本発明はこ れに限定するものでなく従来公知の全べての毛細 管プリッジを用いることもできる。例えば、本発 明者らによつて既に提案された混抄紙よりなるも のも用いることが出来る (特額昭 56-112030号)。 本明細書中記載の撚り糸状プリッジを用いること は、浸み込む液の拡散を1方向に限定でき、しか も点着液量が少なくてすむメリットを有するが、 特に重要なことは粘度の高い被検液、例えば全血 にも用いることが出来ることである。更に多孔性 液分配部材または貯液槽或いは点着孔を構成する ことで外部ブリッジが可能となる。即ち上述した ような何れかの液溜手段が欝じられているので液 点着後両液間を連絡するように多孔性プリッジを 架けて電気的導通を達成することができる。この 場合に用いる多孔性プリップとしては、例えばコ

字型の支持部材に張つた機維よりなる然り糸また は炉紙があげられる。さらに別の例として特額昭 57-69933号明細書に開示されているよう な多孔性ブリッジを有する蓋形の部材が開閉可能 にとりつけられているイオン活量測定器具があげ られる。液電用部材33衰面の上蓋35は必ずし も設けなくてもよい。しかしそのような場合、貯 液槽内の液が蒸発し易いことに加えて液が全血の ような場合には美観的観点からも好ましいもので ない。

本発明を構成する他の想様として多孔性液分配部材で液瘤用部材を兼ねたものがある。即ち第7図に示すように前述した多孔性液分配部材として 用いられるような繊維材を用いて貯液槽49を形成する枠組46を目づめにより構成して液の拡がりを防いだ部材47を用いることが出来る。目がめば熱糖膏、ホットメル型接着剤、硬化性の酸水性インクを用いる印刷等で行なうことができる。また両面テープを用いることによつても同様の目的を達成することができる。

神廟昭58-211648 (21)

本発明に用いられる固体電極は従来公知の方法、例えば特顧昭 5 7 - 4 0 3 9 8 号に開示したのと 同様手段により作ることができる。即ち適当なな 気絶微性支持体、例えば高分子物質シートまたは フイルム上に導電性金属薄層を設ける。薄層の形成には真空蒸着法、無電解メッキ法等を用いることが出来る。支持体は一般に約100 μm~約500 μm の厚さで表面が平滑なものが望ましい。薄層は銀、白金、インジウム等の導電性を有し、空気 中で安定なものを用いることができる。この金属 薄層の端部に電気接続端子部を設ける場合には、更に積層される層に対しマスキングを行なう。

マスキング手段として、公知のレジストを塗布してマスクする方法、「Research Disclosure」 結 # 1 9 4 4 5 (1 9 8 0 年 6 月号) に開示されているアルカリで除去できる被状レジストを塗布してマスクする方法、特開昭 5 6 - 3 3 5 3 7 号公報に開示されているニッケルまたはクロムの厚さ 5 nm ないし 2 0 nm の蒸着薄膜を散けてマスク

する方法、パラジウムの厚さ 1.5 nm ないし 1.5 nm の蒸着薄膜またはインジウムの 3 nm ないし 20 nm の蒸着薄膜を設けてマスクする方法、被 膜形成能を有し乾燥後の被膜剝離性を有する液状 レジスト、例えば、フロンマスク®(ポリ塩化ビ ニルを主成分とする液状レジスト。古藤産業製) 等が用いられる。電気接続端子部をマスキングし た金属薄層はその機余の部分の表面を必要に応じ その金属の水不溶性塩に変えられ、又はその金属 の水不溶性塩層を金属薄層の上に設ける。この水 不搭性塩は金属が銀の場合代表的には当該金属層 の金属のハロゲン化物すなわち、ハロゲン化銀で、 例えば当金属層を酸化剤(及び酸化剤にハライド イオンが含まれない場合はハライドイオン)含有 組成物で被覆又は処理する。ロール被覆、浸漬、 積層又はブラッシ被覆のような慣用方法により、 酸化剤を銀へ適用することができる。似化剤は酸 化剤含有酸器液(たとえば塩酸)のような醛液中 に存在させることができる。

有用な酸化剤には、KCrO3CL、K3[Fe(3+)(CN)6]、

「Handbook of Chemistry and Physics」、50 th Edition The Chemical Rubber Company、 1969年発行、第DIO9-114頁に、有用 な験化剤に関して更に詳しく記載されている。

用いる酸化剤の養は生成させるハロゲン化機層の厚さ化依存して可変であるが、好ましくは適用量は 0.0 1~2.0 9 / m² である。ハロゲン化機 膨として形成させるハロゲン化機としては塩化機、臭化銀、沃化銀がある。また電気分解法、 更にまた特開昭 5 2 - 1 4 2 5 8 4 号によれば、他の態 機が開示されている。即も有用な金属/金属塩(特に A 9 / A 9 X; X はハロゲン原子) 参照電極 要素は、写真フィルムの製造に常用される技法を用いて製造できる。ボリエチレンテレフタレート支持体に細粒塩化銀ーゼラチン乳剤の属を通常の

写真フィルム製造技法により塗布し、次いでその 塩化銀層を白黒現像液中で室礁白光条件下で5分 間現像し、この層を充分水洗し乾燥した後、前記 の如く塩化銀乳剤でオーパーコートする方法があ る。これら何れかの方法でハロゲン化処理された 電極膜の上に必要に応じて電位安定化のための参 限電解質層が従来公知の方法で設けることが出来 る。参照電解質層の形成については、特開昭52 -142584号、米国特許第4.214.968号 および特開昭57-17852号明細書に開示の 技術を用いることが出来る。

イオン選択層は、特定のイオンを選択透過することができる層で、このイオン選択層も、従来公知の方法で設けることができる。例えば、イオンキャリヤーを供に必解させたものをパインダーと共に水不溶塩層または参照電解質層の上に塗布、乾燥させる。イオンキャリヤー設度は、一般に0.059~109/m²、イオン選択層の厚さは、約34m~約1254m、 好ましくは54m~504m である。

持開昭58-211648 (22)

本発明に用いられるイオン選択層は、被検散および舞単液体がともに水性液体であるので、水不溶性でたければならない。イオン選択層はK不溶性であれば親水性でも疎水性でもよいが、好ましくは疎水性である。

本発明における固体電極を構成する物質としては、この分野において公知の電極に使用されているものと同じ物質を使用することができる。

イオン選択層として最も典型的なものは、イオンキャリヤー、イオンキャリヤー落族および辣水性有機パインダー(または、疎水性有機パインダーからなるマトリクス)から成るものである。イオンキャリヤーとしてはパリノマイシン、環式ポリニナン群、モネンシン類、グラミシン類、ノナクチン群、テトラフエニルボレート、環式ポリペプチド等がある。

イオンキャリヤー客棋としてはプロモフェニルフェニルス・ フェニルエーテル、3 - メトキシフェニルフェニ ルエーテル、4 - メトキシフエニルフェニルエー テル、ジメテルフタレート、ジプテルフタレート、 ジオクテルフタレート、ジオクテルフエニルホス フエート、ピス(2-エテルヘキシル)フタレー ト、オクチルジフエニルホスフェート、トリトリ ルホスフエート、ジプテルセパケート等がある。

疎水性有機パインダーとしては薄膜を形成し得る疎水性の天然又は合成高分子、例えば、セルロースエステル、ポリ塩化ピニル、ポリ塩化ピニルデン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリカルボネート、塩化ピニル、酢酸ピニルコポリマー等がある。

イオンキャリャー、イオンキャリャー溶媒、 疎水性有機パインダー、およびそれらからなるイオン選択層は、 特開路 5 2 - 1 4 2 5 8 4、米国特許第4,0 5 3,3 8 1 号、同第4,1 7 1,2 4 6 号、同第4,2 1 4,9 6 8 号各明細書および「Reseach Disclosure」 結報文化16113(1977年9月号)に記載の物質および技術を用いることができる。

イオン選択層の材料として、イオン交換体を使

用することもできる。イオン交換体を用いる場合 には、イオン交換により、イオン含有器液中のイ オン活性変化により生じた電位差応答を側定する ことになる。

イオン交換体は、カチオン性、アニオン性のいずれであつてもよい。本発明に使用しうる適当なイオン交換体及びこれらを用いるイオン選択層の形成は、特開昭 4 8 - 8 2 8 9 7 (年公昭 5 2 - 4 7 7 1 7) に詳述されている。

また、イオン選択層については、測定するイオンが、 K[®]、Na[®]、Ca^{2®}、HCO₃[®] の場合には必須なものであるが、測定するイオンが Cℓ[®] であり、電極が金属層として銀からなり、水不器性金属境層として塩化銀からなる構成をとる場合には、イオン選択層は不要である。その代りとして、セルロースエステル(例えば、セルロースアセテートブロビオネート、加水分解されたセルロースアセテートプロビオネート、加水分解されたセルロースアセテートプラレート等やそれらの混合エステル)などの時間昭55-89741に記載の物質;特別昭53-

7 2 6 2 2 中間 5 4 - 1 3 8 4 に記載のラテックス等から形成される層を、被検イオン透過性の保護層として設けてもよい。本明細書ではこの被検イオン透過性の保護層もイオン選択層に含める。

以上のようにして製造された個々の単電極をそ れぞれ2個からなる電極対として用いることがで きる。この2個からなる電極対における電気化学 的特性は同一である事が重要である。本発明の好 ましい一実施態様として、前述した本発明者らに よる停顧昭57-40398号で提案された方法 により簡単に同一物性の電極対が構成され、しか も特別の希臘化処理手段を誇じる必要のない電極 対が構成できる。即ち、当該発明によれば、絶縁 性支持体化積層される電極構成層において、好ま しくはその最外層形成前に当該層上より金属層を 分断するスクラッチ処理を行なう事により電極対 を構成するものである。このスクラッチはナイフ 等の鋭利な刃物を用いて簡単に行なうことができ、 しかも分断された金属層間(電極間)の影線は完 全に達成でき、更に連続する最外層を被機するこ

特開昭58-211648 (23)

とにより所謂外部ブリッジングによる視下液から も保護された対構造の電極が得られるのである。

このようにして形成された電極を1 チップ毎に 教断し異なるイオン選択層を有する固体電極を支 特枠板に埋め込み、液供給孔が打抜かれた両面デ ープを貼着し、多孔性液分配部材を内蔵し上蓋と 一体形成された液瘤用部材を1 器具毎に貼着して 本発明のイオン活量測定器具を製造することが出 来る。

本発明は1度の複検液および標準液の点着だけ で同時に異なる種類のイオン活量が創定でき、し かも糸ブリッジを用いた場合には粘度の高い被検 液の創定をも可能としたイオン活量測定器具であ る。

以下、本発明による実施例を記載する。 実施例1

厚さ180μmのボリエチレンテレフタレート (PET) フィルムに、厚さ5000A の銀層を蒸着 した連続蒸着膜を作り、幅28mm、長さ1.8 mに 切断した。このフィルムの中央に深さ70μm の 講をナイフの先端によつて切り込んだ。その両端3mmづつを塩化ピニル~酢康ピニル共重合体のトルエン・メチルエチルケトン混合溶剤溶液(剁藤除去可能な被膜形成性マスク用液状レジスト)を塗布乾燥し、厚さ30μmの保護膜を設けた。このものを塩酸60mmole/ℓ、重クロム酸12mmole/ℓを含む酸化ヘロゲン化処理液中にて、30℃で90秒浸渍処理後、水洗乾燥し固体フイルム状ム2//49Cℓ電極を作製した。

次に塩化ピニル・酢酸ピニル共重合体(ユニオンカーパイド社製 VYNS) 0.9 分、メチルトリオクチルアンモニウムクロリド(同仁薬化製カプリコート) 1.3 5 分、ジドデシルフタレート 0.0 5 分をメチルエチルケトン 5 分に密解した必該をつくり、上配の固体フィルム状電極のAFCも 層上に塗布乾燥、厚さ 2 5 μm の塩雲イオン用選択膜層を形成した。

次に両端部に参布されているマスク層を静かに はぎとり銀蒸着面からなる電気接続端子部を露出 させた。このものを巾6 cm づつの大きさに切断し、

塩累イオン側定用固体フイルム状電極を作製した。 実施例 2

実施例1の塩素イオン用選択膜にかえて、 VYNS 0.9 %、パリノマイシン33 %、ジオクチルフタレート 1.7 %、メチルエチルケトン5 %を用いてカリウムイオン用のイオン選択層を形成した。膜厚は30 μmになるように調整した。他は実施例1と同様にして、カリウムイオン側定用固体 フイルム状電極を作製した。

実施例 3

実施例1の堆業イオン用選択膨化かえて、VYNS 0.9 9、メチルモネンシン 0.4 9、ジオクチルセパケート 1.8 9、メチルエチルケトン 5 9を塗布 液としてナトリウムイオン用のイオン選択層を形成した。 膜厚は 2 5 μm となるように調整した。 他は実施例1と同様にして、ナトリウムイオン調 定用固体フィルム状電極を作製した。

実施例 4

実施例 $1 \sim 3$ と同様の方法によつて Na^{\odot} 、 K^{\odot} 及び $Ce^{(c)}$ イオン用のスクラッチを摘した一体型

の固体電極展を作製した。第3図に示すようなタテ28mm、ヨコ24mmの加熱成型したハイインパクトポリスチレン製支持枠板28の上に幅6mm、 長さ28mmに切断した3種類の固体フイルム状電 種を配置した。

これとは別に第3図に示すように1組の点着孔36と2組の空気抜き孔37を有するプラスチック板35と2つの貯蔵槽34を有するプラスチック枠33を作り、両面接着テープにて両者を接着して上蓋を作製した。次いで、編4.5 mm、長さ18 mmの医機用ガーゼ片32を2枚を多孔性液分配部材として用い、上記上蓋の各貯液槽34中に振入し、プラスチック板35に設けられた毛着孔及び空気抜き孔を下側から均一に扱う形で配置した。なお、プラスチック板33に設けられた孔の中1組の孔36は標準液点着孔と複検液点着孔をなし、他の2組の孔37は空気抜き孔をなしている。

次に、6個の液供給孔をあらかじめ打ち抜いた 両面接着テープよりなる水不浸透性部材30を、

神開昭58-211648 (24)

各孔31が上記点着孔36や空気抜き孔37の位置と一致するように上記上産の下面(又は裏面)全面(但し、上蓋下面の4つのコーナー部または4つの周録配を除く)に貼り付けた。次に上書の上簿(表側)の中央の点着孔36上に位置するようにナイロンのような糸からなる多孔性ブリッジ38を貼り付け、その両端を加熱したコテを用いて設着、固定した。

次に上記上張裏面の両面接着テープ30の整型 紙をはぎとり、上蓋を支持枠28に固定されてい る固体フイルム状電番26上に第3図に示す状態 で配置し、圧着固定した。

最後に、上書の接着テープの四つのコーナー部 又は周線部で上置と支持枠を超音波にて熱溶融接 着して Na^{\bigoplus} 、 K^{\bigoplus} および $C\ell^{\bigoplus}$ イオン側定用ワン チップ型イオン活量測定器具を完成した。

実施例 5

実施例 40 方法によって作製したイオン活量測定器具を用いて、コントロール血清中の N_{θ} C K O で基づく電位測定を行った。標準液として

はパーサトール (VERSATOL®)を用い、被検液としてパーサトール A、及びパーサトール AA を、実施例 4 の方法により作製したイオン活量制定器具の中央点着孔に各 6 0 μ & をそれぞれ1回供給した。オリオン社モデル9 0 1 型イオンアナライザーにて、2 5 ℃、2 分後の示差電位を測定した。結果は第1 表に示した通りであつた。

寒施例 6

ヘパリン リチウムを抗凝固剤として採血した ウサギの全血 6 0 μ ℓ を被検液として実施例 5 と 同様にして中央点着孔に1回供給し2分後の示差 電位を実施例 5 と同様の方法によつて測定した。

結果は第2表Aの通りであつた。

更にこのウサギ全血を遠心分離して、赤血球を 沈降除去して得た血漿を被検液として、実施例 5 と同様にして1回点着による測定を実施した。結 果は第2表Bの通りであつた。

第 1 表

剛定	パーサトールA		パーサトールM		
対象1オン	御定值 mV	表示值mEq/l	例定值 m V	表示値 mEq/e	
N _æ ⊕ K ⊕	- 3.0	126	+ 1.3	151	
}	+10.8	7.3	-10.2	3.1	
C ℓ ⊕	+ 2.8	9 1	- 1.5	108	

第 2 表

	剝定値(mEq/ℓ)		
測定 対象イオン	A(全血)	B (血漿)	
NaŒ	145	147	
к⊙	5.3	5.6	
c ℓ⊕	109	107	

実施例 7

実施例4の医療用ガーゼにかえて、医療用包帯 をノニオン界面看性剤(ポリオキシエチレンノニ ルフエニルエーテル水唇液)で処理した布を分配 布(多孔性液分配部材)として用いたほかは実施 例4と同様にしてイオン活量側定器具を作割した。 実施例 5 と同様化してコントロール血清中の $Na^{\tiny\textcircled{\tiny +}}$ 、 $K^{\tiny\textcircled{\tiny +}}$ 、 $C\ell^{\tiny\textcircled{\tiny +}}$ イオン化ついて実施例 5 と同様な結果が得られた。

実施例 8

実施例4の医療用ガーゼにかえてラピアエヌ (テイジン製トリコット)を分配布として用いた 性かは実施例4と同様にしてイオン活量側定器具 を作製した。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明者等によつて先に提案した多項目のイオンのイオン活費測定器具を示す平面図および第2図はその断面図、第3図は本発明による1具体化を示す斜視概念図および第4図はその平面Pにおける断面図、第5図は本発明の1具体化例による測定の様子を説明する拡大図、第6図は本発明の1整様による部分斜視図、第7図は本発明の他の1態様による部分斜視図。

特開昭58-211648 (25)

2 6 ··· 同体電框 2 7 ··· 電気接続端子部 2 8 ··· 支持枠板 3 0 ··· 水不浸透性部材瘤

3 1 ··· 液供給孔 3 2 ··· 多孔性液分配部材

3 3 ··· 核智用部材 3 4 ··· 貯 核槽 3 5 ··· 上 蓄 3 6 ··· 点着孔

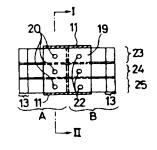
3.7…空気抜き孔 3.8…撚糸状プリッジ

4 0 …一体の部材 4 1 … 存

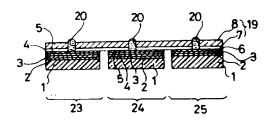
4.6 …目づめ枠 4.7 …多孔性液分配部材

代 理 人 弁理士(8107)佐★木 凊 隆

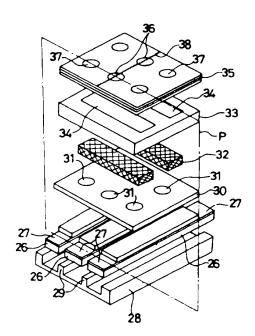
(ほか3名)



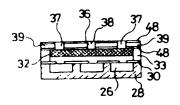
第 2 丙



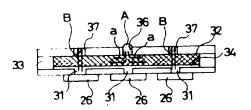
***** 3 *****



■ 4 関



er 5 151



特開昭58-211648 (26)

